This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.





WEST

Generate Collection

L19: Entry 48 of 49

File: DWPI

Print

Nov 19, 1983

DERWENT-ACC-NO: 1984-003305

DERWENT-WEEK: 198401

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat and photo-sensitive resin compsn. - contg. di:allyl phthalate prepolymer, photopolymerisable monomer and photo-polymerisation initiator

and prioto polymoroduom in

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOKAKO KK TOKO

PRIORITY-DATA: 1982JP-0081589 (May 17, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 58199341 A

November 19, 1983

007

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 58199341A

May 17, 1982

1982JP-0081589

INT-CL (IPC): C08F 2/48; C08F 299/00; C08L 31/06; G03C 1/68

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58199341A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains (A) <u>diallyl phthalate prepolymer having molecular wt.</u> of 3000-20000, (B) a photo-polymerising monomer and (C) <u>photo-polymerisation initiator</u>. Pref. (A) is <u>prepolymer of diallyl phthalate</u>, <u>diallyl isophthalate or diallyl</u> terephthalate. (B) are polyethylene glycol diacrylate, e.g., diethylene glycol diacrylate e.g., diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, etc. polyalkylene glycol di(meth)-<u>acrylates</u>, di(meth)<u>acrylate</u> of alkylene oxide deriv. etc. (C) are, e.g., benzoin, benzoin isopropyl ether, ethyl-anthraguinone, benzophenone, etc. The content of (B) and (C) is 5-50 and 0.01-10 wt.% respectively w.r.t. (A).

The resin compsn. provides a permanent insulating mask which is thermoresistant, alkali resistant, solvent resistant and high resolving power. The insulating mask is useful for producing a printed circuit.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HEAT PHOTO SENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAIN DI <u>ALLYL PHTHALATE</u> PREPOLYMER PHOTOPOLYMERISE MONOMER PHOTO POLYMERISE INITIATE

DERWENT-CLASS: A12 A89 E14 G06 L03 P83

CPI-CODES: A04-B09; A12-E07A; A12-L02B; E08-D02; E10-E04M; E10-F02A; G06-D06; G06-F03B; L03-H04E2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

(9) 日本国特許庁 (JP)

00特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭58—199341

60Int. Cl.3 G 03 C 1/68

广内整理番号 識別記号

公公開 昭和58年(1983)11月19日

C 08 F 2/48 299/00

7267-2H 7102-4 J 8118-4J

発明の数 審查請求 未請求

C 08 L 31/06

6946-4 J

(全 7 頁)

60耐熱性感光性樹脂組成物

204

BR57-81589

竹内康次

22H

顧 昭57(1982)5月17日

73発 畊 老

多摩市桜ケ丘1丁目60番31

仍発 明 者 田沢賢二

横浜市緑区新石川1丁目5番地

8

人 東京応化工業株式会社 WH.

川崎市中原区中丸子150番地

人 弁理士 井坂實夫

1.発明の名称

耐熱性感光性樹脂組成物

2.特許請求の範囲

(1) 分子量が3,000~20,000の範囲を有する ジアリルフタラートプレポリマー、

(ロ) 光頂合性単量体及び

內 光重合開始剂

を含有することを特徴とする耐熱性感光性樹脂 组成物。

3.発明の詳細な説明

(本発明の技術分野)

本発明は、耐熱性感光性樹脂組成物に関し、延 に詳しくいえば、プリント配報板製造用の永久絶 縁マスクとして使用できる耐熱性感光性樹脂組成 物に関する。

(技術的背景)

従来、形状、構造、製造法等が相違する種々の プリント配線板が製造、販売されているととは問 知の通りである。プリント配額板は、通常額張り

積層板上の銅層の不要部分をエッチング液によつ 択的に触刺除去して、所望の銅配線部分を残 形成し、しかる後電気部品をハンダ付けする部 を除いたところにソルダーレジスト皮膜を形成 する、その後でハンダ付けする工程を経て製造さ れる。そして該皮膜は剝離することなく永久マス クとして使われる。

しかしながら永久マスクに望まれる性質として は、将融ハンダの温度(250~270℃)に耐える とと、トリクロロエチレン、ラツカーシンナー等 の辞削に耐えるとと、電気絶縁性に優れていると と、厚さ100 Am 程度の厚膜で使用できること等 があつて、従来のホトレジストでは性能が不充分 であるため、一般的に永久マスクを形成するには 熱硬化型のレジストインク又は紫外線硬化型のレ **ジストインクを、所望パターンをすでに形成した** スクリーンを介して印刷する方法が採用されてい る。ところが最近の技術の進歩により、回路が高 密度化されるに従つて、スクリーン印刷による方 法では、印刷特度に限界があり、シャープな敬和 パターンを得るととが困難であるため、高解像りのプリント配線板を製造するととができる耐熱、 耐溶剤性の優れたホトレジストが望まれるように なつてきた。

次に、プリント配線板の他の製造法の1つであ るフルアデイテイプ法においては、紙-フェノー ル樹脂やガラスーエポキン樹脂などの基板の上に、 永久絶縁マスクとして、耐メッキレジストを印刷 形成した上で、無電解銷メツキにより貨気回路を 形成するが、この方法に使われる耐メッキレジス トは、耐熱性、絶縁抵抗性に優れていることはも ちろんであるが、無観解調メッキ浴中で、長時間 メッキ処理するため、plfが12乃至14で、液晶 7 0 で前後の高温、高アルカリメッキ液に十分針 えることが必要である。従来のこの耐メッキレジ ストは感光性がない。従つて耐メツキレジストイ ンクとして、あらかじめパターンが形成されたス クリーンを介して、茅板上に放レジスト膜が厚く なるように印刷されるので形成される回路の精修 **に限界があつた。そとで写真法によつで高密度、**

高精度の回路を形成できるような材料が望まれて いた

従来の感光性樹脂としては、(1)カゼインと重ク ロム酸塩の系。(2)ポリピニルアルコールとケイ皮 伸より合成されるポリケイ皮酸ピニル系。(3)環化 ゴムとピスアジド化合物の系および(4)アクリル酸 乂はアクリル腰エステルのコポリマーにアクリル モノマー、アクリルオリゴマーなどを配合した系 などがあり、各種用途に使用されている。との中 の(1)は耐酸性、耐エッチング性には優れているが 耐アルカリ性が劣り、(2)は感度、解像性に優れ、 エッチングレジストとして優秀であるが、耐熱、 耐アルカリ性に乏しく、厚膜(20μm ~100μm 程度)で使用するととが困難であり、(3)は耐酸、 耐アルカリ性に優れ、高解像力を有するが厚腹が 得られず、(4)は耐酸性、耐エツチング性も良好で、 厚膜で使用することができるが、多くは耐アルカ り性、耐熱性が乏しいという欠点を有するから、 本発明の目的であるプリント配線板製造用の永久 絶縁マスクとして使用するには適当でない。

(本発明の目的)

本発明は耐熱性、耐アルカリ性および耐溶剤性がすぐれ、厚膜で使用することができて、高解像性の、プリント配線板製造用の永久絶縁マスクとして使用できる感光性樹脂組成物を開発することを目的としたものである、

(本発明の構成)

一発明者らは研究を重ねた結果、

(1) 分子値が約3000ないし約2000の範囲 にあるジアリルフタラートプレポリマー。

- (ロ) 光重合性単量体及び
- 付 光重合開始剤

を含有する樹脂組成物によつて本発明の目的を達成した。

上記の各成分について以下に詳脱する。

(ジアリルフタラートプレポリマー)

本発明に用いるジアリルフタラートプレポリマーは、ジアリルフタラート、ジアリルイソフタラート又はジアリルテレフタラートのプレポリマーで、分子量が約3000~約20000の範囲のもの

である。この明顯書の特許請求の範囲の機におけるジアリルフタラートという名称は、ジアリルフタラート自体だけでなく、ジアリルイソフタラートおよびジアリルテレフタラートをも包含する総括的名称である。

ジアリルフクラートプレポリマーの分子情が約3,000以下では軟化点が低く、感光性樹脂組成物とした場合の皮膜がベトつき実用性がなく不適当である。また分子量が約20,000以上では、溶剤に対する溶解性が悪く、やはり実用的ではない。

ジアリルフタラート又はジアリルイソフタラートは、無水フタル酸又は無水インフタル酸とアリルアルコールから、もしくはフタル酸ナトリウムと塩化アリルかの直接がある。ジアリルテレフタラートはなる合成では収率が悪く、テテルと酢酸アリルとの間のエステルと酢酸アリルとの間のエステルを増し、あるいはテレフタル酸を五塩化反応を増化物とし、これとアリルアルコールとを反応させて合成することができるが、合成方法が複雑であ

るからコストが高くなる。 この点と、 ジアリルフタラートのプレポリマーは、 ジアリルイソフタラートのプレポリマー に比較し、 耐熱性がやや劣る ことを考慮すると、 ジアリルイソフタラート を使用するのが好ましいが、 これによつて本発明は、 何ら限定されない。また異性体の混合減川も可能である。

(光重合性単量体)

アリルフタラートプレポリマーに対して 5 ~ 5 0 重量系の範囲で使用される。

(光重合開始朝)

光度合開始剤としては、ペンソフェノン類、ペンソイン、ペンソインエチルエーテル、ペンソインエチルエーテル、ペンソインカーピルエーテルなどのペンソインアルキルエーテル類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノンなどのアルキルアントラキノンなどのアルキルアントラキノンスとのアントラートフェノン、4.4-ピスジメチルアミノペンソフェノン、4.4-ピスジメチルアミノペンソフェノンなどをあげるとして見いてきる。これらは単独で、あるいは2種以の混合物として用いられる。この光面に関いたの混合物と、ジアリルフタラートプレボリマーに対して、0.01~10 重量が、好ましくは、0.05~

(有機諮削).

本発明の耐熱性感光性樹脂組成物においては、 粘度調整等のため、有機溶剤を添加することがで ト、 2/2 - ジメチルプロバンジアクリラート化よ つて代表される各種のアクリラート類および、そ れ等に対応するメタクリラート類; ジアリルフタ ラートモノマーや次の一般式(I)で表わされるアル キレンオキンド誘導体のジアクリラート、および 対応するジメタクリラートなども使用できる。

(ただし、 Ri は水栗原子又は臭栗原子、 Rz 及び Rz は、それぞれ水栗原子又はメチル茶、 Ra は

$$-\operatorname{CH}_2-, \quad \bigoplus \quad \text{\mathbb{Z} id-CH}_2 \overset{\operatorname{CH}_2}{=\operatorname{CH}_2} \overset{\operatorname{H}}{\overset{\operatorname{H}}{\to}} \operatorname{C}-, \quad \text{n id $\underline{\mathfrak{B}}$}$$

数である。) か、

これらの光取合性単量体は、単独あるいは2種以上の混合物としても使用できる。添加量は、ジ

きる。有機將剤としては、ベンセン、トルエン、 キシレンアセトン、メチルエチルケトン、メチル イソプチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、 作機エチル、酢酸プチル、テトラヒドロフラン、 トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロ ロエタンなどを使用することができる。

(その他の添加物)

本発明の組成物には必要に応じて保存安定性および取り扱い性を高めるために無重合防止剤、可削剂、紫外線防止剤を添加できる。無重合防止剤としては、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メチルヒドロキノンなどのラジカル重合防止剤が適し、その添加量はジブリルフタラートプレポリマーと光頂合性単量体の和に対して0.003~0.05 重量が多の範囲で用いれば十分である。

可明剤としては、フタル酸エステル系のジェチルフタラート、ジプチルフタラート、ジーn-オクチルフタラート、ジーn-オクチルフタラートなど、二塩基酸エステル系のアジピン酸 - ジー2-エチルヘキシル、アジピン酸 - ジーイソデシルなど、脂肪酸エステル系のステアリ

ン様プチル、エポキシ系のエポキシ化大豆油、リン酸エステル系のリン酸トリフエニル、リン酸トリクレジルなどが使用できる。これらの可削削は ジアリルフタラートプレポリマーに対して20~ 100重量多の範囲で使用される。

紫外級吸収剤としては、2-ヒドロキシー1-メクトキシベンプフェノン、2-ヒドロキシー1-オクチルオキシベンプフェノン、2.4-ジヒドロキシベンプフェノンをどのベンプフェノン系、2-(2-ヒドロキシー5-メチルフェニル)ベンプトリアプールを代表とするベンプトリアプール系、4-1ert-ブチルフェニルサリチラート、p-オクチルフェニルサリチラートをどのサリチラート系などをあげることができる。これらの添加量は通常ジアリルフタラートプレポリマーに対して0.1~3重量がである。

このほかに必要に応じて、染料、額料などの消 色剤を添加することもできる。

(使用方法)

本発明の耐熱性感光性樹脂組成物は、スプレー

とができる高解像性の、プリント配級板製商用の 水久絶級マスクとして使用できる場光性関脳训成 物が得られる。

(災施例):

以下に実施例をあげて本発明をいつそり具体的に提明するが、本発明はこれによつて何ら訓唆されるものではない。なお実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

実施例1

アリルフタラートプレポリマー(商品名、ダイソーダンプA、大阪曹連製)100部を、メチルエチルケトン (MEKと略記する。)20 部に
部に
おいた
おいた
かける
、テトラエチレングリコール
プアクリラート
(商品名
A-40 新中村化学製)20部、ベングインイソプロビルエーテル
5 部を 加え、
成光性
樹脂組成物とした。

これを制張り積層板にスプレー盗布し、 7 0 ℃ で 2 0 分間乾燥して厚さ 2 0 A ■ の皮膜を作り、そ の上に プリント回路用のポジフイルムを密着させ、 法、デイップ法、ローラーコーター法、パーコーター法をどで基板に強布されるが、インク状にしてスクリーン印刷する方法、ドライフイルム化して基板に熱圧着する方法も使用可能である。

(本発明の効果)

本発明によれば、耐熱性、耐アルカリ性もよび 耐溶剤性がすぐれていて、厚膜状態で使用すると

50 cmの距離より、2kW超高圧水銀灯で60秒間 群光した。米解光部分を、キシレンで60秒間現 作して、高解像度のプリント回路を形成した。この の距離から6kWの超高圧水銀灯の光を照射すると、 の即離から6kWの超高圧水銀灯の光を照射すると、 に何ら変化が見られなかつた。また260 で変化 に何ら変化が見られなかつた。また260 で変化 は見られなかった。またが、皮膜の変化 は見られなかった。また、この皮膜を有する機械 などではいたりに14の水酸化ナトリウム 水路液中に20時間浸漬したが皮膜には何ら変化 が見られなかった。

尖施例 2

実施例1のジアリルフタラートプレポリマー
i 0 0 部を MEK 2 0 0 部に溶解させた後、トリメ
チロールプロバントリアクリラート 3 0 部、2,2ジメトキシー2-フェニルアセトフェノ バirgacure
- 6 5 1) 3 部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.0 3 部、装外銀吸収剤として、2 - ヒドロキン-4-オクチルオキシベンソフェノン 0.5 部を加え

reficial d

Brain (

. .

て、終光性樹脂組成物とした。

これを銅張り機械板にスプレー 徳布し、70 C で20分間 乾燥して厚さ20 /mm の皮膜を得た。

これを実施例1と同様の方法で60秒間解光した。未解光部分をキンレンで溶解除去すると、高解像度のブリント回路像が形成された。この皮質を160℃で30分間加熱した後、実施例1と同様の光を照射すると、外側の対したを照射すると、外側の対したが、ラッカーシンプーなどの溶剤に5分間浸渍しても、皮膜の変化は見られなかつた。また260℃の溶験ハンダ中に60秒間浸渍してり、皮膜に付ける大変化は見られなかった。また次、存りでに保持したpH14の水機化ナトリウム水溶液中に20時間浸渍しても、酸皮膜には何ら損傷はなかつた。

灾施例3

GPCにより測定した数平均分子値が 7956の ジ アリルインフタラートプレポリマ_ハー (商品名ダイ ソーインダンプ、大阪豊連製) 100部をMEK 100部に溶解させた後、トリメチロールプロバ

ラエチレングリコールジアクリラート 2 0 部、ペンタエリスリトールトリメタクリラート 1 0 部、ペンプフエノン 3 部、ミヒラー氏ケトン 0.3 部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.0 2 部、フタロンアニングリーン (顔料) 2 部を加えて、 感光性樹脂組成物とした。

ガラスーエポキシ樹脂機層板上に 7 5 Am Piさを有する 第回路が形成された基板上に、 この感光性 樹脂組成物をパーコーターで塗布し、 6 0 ℃で60 分間を繰させ、厚さ 1 0 0 Am の皮膜を得た。

これをソルダーマスク用ポジフイルムを介して実施例1と同様の方法で2分間席光し、未露光部分を、1,1,1-トリクロロエタンで溶解除去して解像性に優れ密着性の良好な、ソルダーマスクを得た。この皮膜を120W/cmのメタルハロゲニドランプで10秒間照射した後150で中で30分間加熱処理すると、トリクロロエチレン、塩化メチレン、ランカーシンナーなどの溶剤に60秒間熱性も良好であつた。また、70でに保持された

ントリメタクリラート 3 0 部、 2 - エチルアントラキノン 5 部、メチルヒドロキノン 0.0 2 部、フタロシアニングリーン 2 部を加えて感光性樹脂組成物とした。

これを、75 μmの厚さを有する鍋回路が形成された債値板上にパーコーターで強布し、60 でで60分間乾燥させ、厚さ100 μmの感光性樹脂皮 超を得た。これをソルダーマスク用ポジフイルムを介して実施例1と同様にして2分間第光し、解像性の良いパグーマスクを形成した。との皮膜を120でで30分間加熱処理をし、さらに実施例1と同様6 kwの超高圧水銀灯の光を10秒間照射するとトリクロロエチレン、あるいは塩化メチレンに60秒間投資された溶験に少ず浴中でも耐熱性を有し、また実施例1と同様かあつた。

実施例 4

実施例 3 の ジアリルイソフタラート プレポリマ - 1 0 0 部を MBK 1 0 0 部に啓解させた後、テト

pH 1 4の水管化ナトリウム水溶液中に 2 0 時間浸 帯しても、皮膜には何の変化もみられなかつた。

実施例 5

実施例3のジアリルインフタラートプレポリマー100部をMEK200部に溶解させた後、1.6-ヘキサンジオールジアクリラート20部、フタル酸ジーn-オクチルエステル20部、2.2-ジメトキン-2-フェニルアセトフエノン3部を加えて
水光性樹脂組成物とした。

これを、フレキシブルブリント配線板用のフィルムにスプレー塗布し、70 c c 2 0 分間乾燥して、厚さ 2 0 μm の皮膜を得た。

これを実施例1と同様に60秒間観光し、未開 光部分を、1.1.1-トリクロロエタンで溶解除去 して形成された高解像性のプリント回路像は柔軟 性が良好で、紫外線硬化させた皮膜は、耐溶剤性 が良好で、260℃のハンダ耐熱性も良好であつ た。また、実施例4と同様70℃のアルカリ水溶 液に耐性を有していた。

実施例 6

央施例 1 の ジアリルフ 9 ラート プレボリマー
1 0 0 部を M E K 2 0 0 部に 密解させた 接 トリメチロールプロベントリアクリラート 2 0 部、 2,2 ジメトキシー2- フェニルアセトフェノン 3 部を 加えて終光性 樹脂組成物とした。

3 モル付加させたものの、ジアクリラート(商品名 A-BPP-3 新中村化学製)10部、ペンプフェノン4部、ミヒラー氏ケトン03部を加えて、感光性樹脂組成物とした。

これを実施例 6 と 同様の方法で移着剤が余布されているアディティブ用の紙 - フェノール樹脂を板に含布一乾燥 - 解光 部分を 1,1,1 - ト の 株 解 - 解 光 部 分 を 1,1,1 - ト 解 作 の な 本 が は で で 路 解 か で と 2 5 μm の 高 精 度の プリント 回路 像 が 得 られた。 この を 版 を 変 施 例 6 と 同様に 無 解 メッキを 1 0 時間 かけ を る と に は、 何 の 変 化 も 見 られなか つ た。 ま た 、 無 職 解 と 、 れ (の の 変 化 を 実 施 例 1 5 秒 間 か と に は や 移 後、 1 5 0 で 中で 3 0 分 間 加 熱 の 理 すると、 終 化 メッチ を 3 0 分 間 加 熱 の 理 を 示 す に 5 0 秒 間 を で で で る の を 酸 に く た な で で る の で の 番 酸 ハ ング か か に な の 秒 間 を 受け な か つ た。

尖施例 8

実摘例3で使用したジアリルイソフォラートブ

ことなく強励であり、さらに260℃に保持された森麻ハンダ浴中に60秒間浸渍しても皮膜は積 腫板から剝放することなく、耐熱性を有していた。

本実施例で使用した接着剤が塗布されているア ディティプ用の紙 - フェノール樹脂の積層板とは、 紙 - フェノール樹脂の積層板上に、析出した銅メ ッキの密着性を上げる為に、レゾール型フェノー ル樹脂 - プチルゴム系の接着剤を塗布したもので、 さられ、表面を粗面化し、塩化パラジウムで表面 を活性化処理した基板のことである。

また、無電解 上ツキ浴は硫酸銅、エチレンジアミン四作酸ソーダ、水酸化ナトリウムおよび水からなる溶液 1 とに対し、3 7 多ホルマリンを 2 ~3md 添加して調製した。このメンキ浴の pHを1 2 ~14 (20 ℃)の範囲に保持して使用した。

尖陷例 7

レポリマ-100部をMBK200部に溶解させた後、ピスフェノールAにエチレンオキシド4モルを付加したもののジアクリラート(商品名BP-4FA共栄社油脂製)20部、ペンソフェノン4

部、4.4′-ピス(ジメチルアミノ)ペンソフェノン0.3部を加えて感光性樹脂組成物とした。

特開昭58-199341(7)

化メチレン、ランカーシンナーなどの有機溶剤に 対して、10分間の受徴に耐えることができた。 さらに、260℃のハンダ谷にも耐性を示した、 実施例 9.

実施例7と国成分の感光性樹脂組成物をステン レスの両面にスプレーで塗布し、70℃で20分 間乾燥し、25mmの皮膜を得た。この皮膜の上に メッキ回路用のポジフイルムを密着させ、 2 kV の超高圧水銀灯で50~の距離より60秒間減光 し、未納光部分を 1, 1, 1-トリクロロエタンで誘解 除去し、解像性の良好なプリント回路像を形成し た。このステンレス板を実施例6の無電料メッキ 裕中で10時間メッキをかけた後取り出した。と の皮膜は、何ら損傷を受けておらず、耐溶剤性、 耐熱性にも優れていた。別にフレキシブルブリン ト配線板用のフイルム上に実施例6の接耐剤を流 布したものを用意し、ステンレス板の上に 120℃ の温度で熱圧滑した後、フイルムとステンレス板 を引き剝がすと、ステンレス板上に形成されてい た鋼メッキ回路が接着剤を塗布した。フレキシブ

ルプリント配線板用のフイルム上に転写され、フ レキシブルプリント配額板ができた。

東京応化工業株式会社

代理人 弁理士